

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-221178

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

---

(51)Int.Cl.

B41N 3/08

---

(21)Application number : 04-277432

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 15.10.1992

(72)Inventor : ELSAESER ANDREAS DR  
BRENK MICHAEL

---

(30)Priority

Priority number : 91 4134143 Priority date : 16.10.1991 Priority country : DE

---

## (54) PROCESS FOR MANUFACTURING LITHOGRAPHIC PRINTING FORM AND LITHOGRAPHIC PRINTING FORM MANUFACTURED THEREBY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve lithographic printing plates thereby preventing or reducing effectively the degradation of oxide coatings of the face and the back of an aluminum base materiel and the contamination of printing forms and a development apparatus resulted therefrom.

CONSTITUTION: This is a production process for lithographic printing plates where grained, anodized and hydrophilized lithographic printing plates which have radiation-sensitive coatings are exposed and are developed in an aqueous alkaline solution, are subjected, after hydrophilization, to a treatment with a salt solution containing divalent or polyvalent cations in a concentration of not less than 0.02 mol/l.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-221178

(43) 公開日 平成5年(1993)8月31日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

B 41 N 3/08

識別記号

庁内整理番号

7124-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数20(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-277432

(22) 出願日 平成4年(1992)10月15日

(31) 優先権主張番号 P 4 1 3 4 1 4 3. 0

(32) 優先日 1991年10月16日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 590000145

ヘキスト・アクチングゼルシャフト

ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア

ム・マイン (番地無し)

(72) 発明者 アンドレアス, エルゼッサー

ドイツ連邦共和国イトシュタイン、ヘルタ

シュトラーセ, 1ペー

(72) 発明者 ミヒャエル, ブレンク

ドイツ連邦共和国ウィースバーデン、ワイ

ンペルクシュトラーセ, 2アー

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の製造方法およびその方法により製造された平版印刷版

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 アルミニウム基材の前面および裏面の酸化物被覆の劣化、およびそれによって引き起こされる印刷版および現像装置の汚染が防止されるか、または効果的に低減される様に改良する。

【構成】 砂目立て、陽極酸化し、親水性化した、放射線感応性被覆を施した平版印刷版を露光し、アルカリ性水溶液中で現像することによって平版印刷版を製造する方法であって、その平版印刷版を、親水性化の後、0.02 mol/l以上濃度の二価または多価陽イオンを含む塩溶液で処理することを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】砂目立てし、陽極酸化し、親水性化した、放射線感応性被覆を施した平版印刷板を露光し、アルカリ性水溶液中で現像することによって平版印刷版を製造する方法であって、その平版印刷板を、親水性化の後、 $0.02\text{ mol/l}$ 以上の濃度の二価または多価陽イオンを含む塩溶液で処理することを特徴とする方法。

【請求項2】塩溶液が、吹き付け、浸漬、またはすすぎにより、前面の親水性化の後、放射線感応性被覆を施す前に平版印刷板上に塗布されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】平版印刷板の裏面が前面と同時に塩溶液ですすぐれることを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項4】平版印刷板の裏面が、親水性化の後で、放射線感応性被覆を施した後に、塩溶液ですすぐれることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項5】塩溶液の濃度範囲が $0.04\sim0.4\text{ mol/l}$ であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項6】塩溶液の温度が $20\sim90^\circ\text{C}$ の温度であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項7】塩溶液の作用時間が1秒間～1分間であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項8】塩溶液の陽イオンが、周期律表の第二および第三主族および第三副族の元素のイオンであることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項9】陽イオンがカルシウムであることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項10】塩溶液の陽イオンが、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、SnおよびPbからなる群から選択された元素のイオンであることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項11】親水性化がポリビニルホスホン酸で行われることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項12】アルカリ性水溶液がケイ酸塩を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項13】塩溶液が、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}$ 酢酸塩、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{Sr}$ レブリン酸塩、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{ScCl}_3$ 、 $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{VSO}_4$ 、 $\text{CrCl}_3$ 、 $\text{MnBr}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_2$ または $\text{Pb}$ 酢酸塩からなる群から選択された塩を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項14】放射線感応性被覆を施す前に、平版印刷板を、 $0.02\text{ mol}$ を超える濃度の $\text{Ca}$ 塩溶液に、 $20\sim90^\circ\text{C}$ の温度で、1～60秒間浸漬することを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項15】放射線感応性被覆を施した後、平版印刷板の裏面に、 $0.02\sim0.40\text{ mol/l}$ の濃度の $\text{Ca}$ 塩

10

20

30

40

50

2

溶液を、 $20\sim90^\circ\text{C}$ の温度で、1～60秒間吹き付けることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項16】親水性化の後で、放射線感応性被覆を施す前に、平版印刷板を、 $0.02\sim0.4\text{ mol}$ の $\text{Sr}$ 塩溶液に、1～60秒間浸漬することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項17】請求項1～16のいずれか1項により製造された平版印刷版であって、平版印刷板のアルミニウム基材が $1\sim3\text{ g/cm}^2$ のフィルム重量を有するフォトレジストで被覆されていること、およびそのフォトレジストフィルムが、

- a) クレゾールー $\text{H}\text{O}\text{L}\text{M}$ アルデヒドノボラック樹脂、
- b) (1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド)-4-または-5-スルホニルクロリドとフェノール誘導体のエステル化生成物、
- c) 照射により強酸を形成する化合物、
- d) 陽イオン系染料、および
- e)  $200^\circ\text{C}$ 未満の沸点を有する溶剤または溶剤混合物の成分を含むフォトレジスト溶液を乾燥させることにより形成されることを特徴とする平版印刷版。

【請求項18】請求項1～16のいずれか1項により製造された平版印刷版であって、平版印刷板のアルミニウム基材が $1\sim3\text{ g/cm}^2$ のフィルム重量を有するフォトレジストで被覆されていること、およびそのフォトレジストフィルムが、

- a) クレゾールー $\text{H}\text{O}\text{L}\text{M}$ アルデヒドノボラック樹脂、
- b) (1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド)-4-または-5-スルホニルクロリドとフェノール誘導体のエステル化生成物、
- c) 照射により強酸を形成する化合物、
- d) 陽イオン系染料、
- e) 粒子径 $3\sim5\mu\text{m}$ の充填材、
- f) ジメチルシロキサンおよびエチレンオキシド単位からなる界面活性剤、および

g)  $200^\circ\text{C}$ 未満の沸点を有する溶剤または溶剤混合物の成分を含むフォトレジスト溶液を乾燥させることにより形成されることを特徴とする平版印刷版。

【請求項19】請求項1～16のいずれか1項により製造された平版印刷版であって、平版印刷板のアルミニウム基材がフォトレジストで被覆されていること、およびそのフォトレジストフィルムが、

- a) 少なくとも一つのオレフィン性二重結合を含む化合物、
- b) 酸価が10を超える、アルカリに可溶な重合体の結合剤、
- c) 光反応開始剤、
- d) 染料、および
- e) 沸点が $200^\circ\text{C}$ 未満の溶剤または溶剤混合物の成分を含むフォトレジスト溶液を乾燥させることにより形成されることを特徴とする平版印刷版。

3

【請求項20】請求項1～16のいずれか1項により製造された平版印刷版であって、平版印刷版のアルミニウム基材が放射線感応性電子写真層で被覆されていること、および前記層が、

- a) 有機光伝導体、
- b) アルカリに可溶な重合体結合剤、
- c) 染料および
- d) 沸点100°C未満の溶剤または溶剤混合物

の成分を含む被覆溶液を乾燥させることにより形成されることを特徴とする平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、砂目立てし、陽極酸化し、親水性化した、放射線感応性被覆を施した平版印刷版を露光し、アルカリ性水溶液中で現像することによって平版印刷版を製造する方法、およびその方法によって製造された平版印刷版に関する。

【0002】使用する予め感光性を与えた平版印刷版は、細片、板またはシートの形のアルミニウム基板にポジ型またはネガ型放射線感応性被覆を施したものである。

【0003】この目的には、下記の放射線感応性被覆が一般的に使用される。

- ポジ型またはネガ型シアゾ化合物、
- オレフィン性不飽和化合物および光反応開始剤からなるネガ型混合物、および
- 光半導体を含むポジ型混合物。

【0004】フィルム形成剤として、これらの被覆は、像映的に露光し、所望によりさらに熱処理または調色の様な処理工程を行った後、アルカリ性現像剤水溶液中で確実に現像できる様にするための官能性単位を有する重合体を含む。その様な官能性単位の例としては、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ および $-NH_2$ がある。

【0005】アルカリ性成分として、現像剤溶液は一般的に界面活性剤、ヒドロトリロビー剤、溶剤、錯化剤、等の成分に加えて、アルカリ金属ケイ酸塩を含む。ケイ酸塩には、他のアルカリ性試薬と比較して、陽極酸化工程で基材の表面上に形成された $Al_2O_3$ 層に対する攻撃が著しく少ないという利点がある。

【0006】それにも拘らず、実際には、アルミニウム基材の前面と裏面に形成された $Al_2O_3$ が現像工程中に場合によってひどく劣化するという問題が生じる。特に、比較的薄い酸化物被覆しか有していないアルミニウム基材の裏面では、ゼラチン状の被覆が形成され、これが現像装置のスクイズローラー上に蓄積し、現像された平版印刷版に転移することがある。それによって引き起こされる印刷工程中の欠陥を防ぐために、現像装置を定期的に清掃することによってこの汚染を防止しなければならない。

【0007】本発明の目的は、アルミニウム基材の前面

4

および裏面の酸化物被覆の劣化、およびそれによって引き起こされる印刷版および現像装置の汚染が防止されるか、または効果的に低減される様に、冒頭に説明した種類の方法を改良することである。

【0008】この目的は、本発明により、平版印刷版を、親水性化の後、0.02 mol/l以上濃度の二価または多価陽イオンを含む塩溶液で処理することにより達成される。

【0009】0.02 mol/l未満の陽イオン濃度（例えば硬水中に存在する様な）は、陽極酸化した層のアルカリに対する耐性を改良するのに十分有効ではない。好ましい濃度範囲は0.04～0.4 mol/lである。

【0010】特に好適な陽イオンとしては、周期律表の第二および第三主族および第三副族の元素の二価または三価のイオンを挙げることができる。しかし、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、SnおよびPbの二価または三価の陽イオンも十分効果的である。

【0011】原則的に、好適な陰イオンは無機および有機の一価および多価陰イオンであり、その選択は特に相当する塩の溶解度により決定される。

【0012】アルミニウム基材裏面の塩溶液による処理は、好ましくは20～90°Cの温度で、1秒間～1分間行う。

【0013】塩溶液は、標準的な方法、例えば吹き付け、すぎ、または浸漬により、前面の親水性化の後で、感光性被覆を施す前に塗布するのが最も都合が良い。裏面も感光性被覆を施した後にすぐことができる。塩溶液で処理した後、50～250°Cの温度で乾燥させるのが有利である。

【0014】本方法のその他の実施形態は、請求項10～16に記載する。

【0015】薬品洗浄、砂目立て、中間薬品洗浄および陽極酸化などの基材表面の処理における他の工程に関しては、先行技術に対して他に特別な点は無い。

【0016】本発明の方法により製造された平版印刷版は、平版印刷版のアルミニウム基材をフォトレジストフィルムで被覆する、およびフォトレジスト溶液を乾燥させることによってフォトレジストフィルムを形成するという事実から注目に値する。平版印刷版の実施形態は請求項18～20に記載する。

【0017】本方法の利点およびその方法によって製造された平版印刷版の利点は、塩溶液で処理することにより、基材の表および裏の酸化物層に対するアルカリ性現像剤水溶液の攻撃を抑制することである。

【0018】下記の実施例により、本発明の主題を詳細に説明し、比較例と対比する。

実施例1 親水性化後の、同じ温度における、各種の塩溶液による酸化物層の処理。

【0019】光沢圧延した0.3mm厚のアルミニウム細片をNaOH中で洗浄し、塩酸中で電気分解により砂目

5

立てし (DIN 4768) により求められる  $R_z$  値 : 5.0  $\mu\text{m}$  ) 、硫酸中で陽極酸化し (酸化物重量は前面上で 4.0 g/ $\text{m}^2$  、裏面の縁部で 1.7 g/ $\text{m}^2$  、裏面の中央で 0.3 g/ $\text{m}^2$  ) 、DE-B 1621478 に準じてポリビニルホスホン酸溶液で親水性化する。その後、このアルミニウム細片に各種の 0.02~0.4 モル塩溶液 (表 1 参照) を 20~90°C で 1~60 秒間吹き付け、次いで下記の組成を有するフォトレジスト溶液で被覆する。

- a) クレゾールーホルムアルデヒドノボラック樹脂、  
b) (1,2-ナフトキノン-2-ジアジド) -4- または -5-スルホニルクロリドとフェノール誘導体のエステル化生成物、  
c) 照射により強酸を形成する化合物、  
d) 陽イオン系染料、および  
e) 200°C 未満の沸点を有する溶剤または溶剤混合物。

【0020】この実施例では、フォトレジスト溶液は下記の成分を含む。5.00 重量% の DIN 53783/53240 で規定されるヒドロキシル値が 420 で、GPC により決定される重量平均分子量が 10,000 (ポリスチレン標準) であるクレゾールーホルムアルデヒドノボラック樹脂、1.20 重量% の、3 モルの (1,2-ナフトキノン-2-ジアジド) -5-スルホニルクロリドと 1 モルの 2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンのエステル化生成物、0.15 重量% の、(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド) -4-スルホニルクロリド、0.05 重量% のピクトリア ピュア

10

20

6

ブルー (C.I. 44045) 、および合計で 100 重量% となる量の、メチルエチルケトンおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル (40/60) からなる溶剤混合物。

【0021】このフォトレジストフィルムを 125°C で 1 分間乾燥させる。フィルム重量は 1~3 g/ $\text{m}^2$  、特に 2.4 g/ $\text{m}^2$  である。

【0022】この予め感光性を与えた平版印刷板を処理して印刷版を製造する。真空接触複写フレーム中で、これらの板を排気により試験画像と接触させ、5 kw 金属ハロゲン化物でドーピングした水銀蒸気ランプを使用し、現像後に高強度フィルム縁部排除露光に相当する UGR A オフセット試験くさびで透明階段 4 が得られる様に、110 cm の距離で露光する。

【0023】その後、現像装置中 (ヘキスト AG 製の VA 86) で、総アルカリ金属含有量が 0.95 mol/l のケイ酸カリウム現像剤を使用し、25°C で 1 分間現像する。

【0024】現像工程により引き起こされる基材の酸化物層の劣化程度を目視検査により評価する。目視により、劣化は、基材の裏面上に白色の、縞状の被覆の形で現れる。

【0025】表 1 で、下記の採点方式を採用する。

- (+) = 強度の酸化物劣化
- (0) = わずかな酸化物劣化 (すなわち特に基材裏面の縁部における)
- (-) = 酸化物劣化が認められない

表 1

実施例	塩	採点
1-1	MgCl <sub>2</sub>	-
1-2	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-
1-3	CaCl <sub>2</sub>	-
1-4	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-
1-5	Ca酢酸塩	-
1-6	SrCl <sub>2</sub>	-
1-7	Srレブリン酸塩	-
1-8	BaCl <sub>2</sub>	-
1-9	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-
1-10	ScCl <sub>3</sub>	-
1-11	Sc <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-
1-12	LaCl <sub>3</sub>	-
1-13	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-
1-14	TiCl <sub>3</sub>	-
1-15	VSO <sub>4</sub>	-
1-16	CrCl <sub>2</sub>	-
1-17	MnBr <sub>2</sub>	-
1-18	NiCl <sub>2</sub>	-
1-19	CuCl <sub>2</sub>	-

7		8
1-20	ZnSO <sub>4</sub>	-
1-21	AlCl <sub>3</sub>	-
1-22	SnCl <sub>2</sub>	-
1-23	Pb醋酸塩	-
比較例	塩	探点
1-24	すぎなし	+
1-25	十分に脱イオン化 した水のみ	+

実施例2 親水性化の後、酸化物層を同じ塩溶液で様々な温度で処理する。

【0026】硝酸中で電気分解により砂目立て(DIN 4768)により求められるRz値: 3.2 μm)し、硫酸中で陽極酸化(酸化物重量は前面上で2.0 g/m<sup>2</sup>、裏面の縁部で1.2 g/m<sup>2</sup>、裏面の中央で0.2 g/m<sup>2</sup>)した0.3 mm厚のアルミニウム箔をDE-B 1621478に準じてポリビニルホスホン酸溶液で親水性化し、0.02 mol/lを超えるCa塩を含む溶液、例えば0.15モルCaCl<sub>2</sub>溶液に様々な温度(表2参照)で1~60秒間浸漬し、次いで下記の組成を有するフォトレジスト溶液で被覆する。

- a) クレゾール-ホルムアルデヒドボラック樹脂、
- b) (1,2-ナフトキノン-2-ジアジド)-4-または-5-スルホニルクロリドとフェノール誘導体のエステル化生成物、
- c) 照射により強酸を形成する化合物、
- d) 陽イオン系染料、および
- e) 粒子径3~5 μmのシリカ充填材、
- f) ジメチルシロキサンおよびエチレンオキシド単位からなる界面活性剤、
- g) 200℃未満の沸点を有する溶剤または溶剤混合物。

【0027】この実施例では、フォトレジスト溶液は下記の成分を含む。4.80重量%の、DIN 53783/53240で規定されるヒドロキシル価が420で、GPCにより決定される重量平均分子量が10,000(ポリスチレン標準)であるクレゾール-ホルムアルデヒドボラック樹脂、1.05重量%の、3モルの(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド)-4-スルホニルクロリドと1モルの2,3,4-トリヒドロキシベ

ンゾフェノンのエステル化生成物、0.05重量%の、10 2-(4-スチリルフェニル)-4,6-ビーストトリクロロメチル-s-トリアジン、>0.10重量%のクリタルバイオレット(C.I. 42555)、および合計で100重量%となる量の、テトラヒドロフランおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル(55/45)からなる溶剤混合物。

【0028】このフォトレジストフィルムを125℃で1分間乾燥させる。フィルム重量は1.8 g/m<sup>2</sup>である。

【0029】反転陽画層を備えたこの平版印刷板の処理は次の様に行う。

- 複写フレーム中で実施例1と同様にして、試験マスター版を通して60秒間露光し、
- 連続炉中、135℃で1分間熱処理し、
- 循環空気冷却で10秒間冷却し、
- 連続式装置中で、放射電力240ワットのUV-A蛍光ランプを使用し、マスターを使用せずに、30秒間全面露光し、
- 実施例1と同様の装置中で印刷板処理速度0.5 m/minで現像する。

【0030】現像には、DE-A 4027299による、総アルカリ金属含有量1.3 mol/l、ポリグリコール-1000-ジカルボン酸含有量0.6重量%のケイ酸カリウム現像剤を使用する。

【0031】実施例1と同様に探点する酸化物劣化基準に加えて、複写技術挙動、すなわち感光性、再現性、カラーへイズ、側方照明感受性、および印刷挙動、すなわちこの様にして製造した平版印刷板のランニングクリーク、水需要、印刷回数を調査する。

#### 【0032】

#### 表2

実施例	温度(℃)	酸化物劣化	複写/印刷挙動
2-1	20	-	標準と比較して欠点なし
2-2	30	-	"
2-3	40	-	"
2-4	50	-	"
2-5	60	-	"
2-6	70	-	"
2-7	80	-	"
2-8	90	-	"

9

比較例

2-9 すすぎなし

+

標準

実施例3 放射線感応性層を施した後、様々な濃度の同じ塩溶液で酸化物層を処理する。

【0033】実施例1により製造した平版印刷板基材を、親水性化した後、下記の成分を含む溶液で被覆する。

a) 少なくとも一つのオレフィン性二重結合を含む化合物。

b) 酸価が10を超える、アルカリに可溶な重合体の結合剤。

c) 光反応開始剤。

d) 染料、および

e) 沸点が200°C未満の溶剤または溶剤混合物。

【0034】この実施例では、この溶液は下記の成分を含む。3.00重量%のトリアクリル酸トリメチロールプロパン、10.00重量%の、GPCにより決定される重量平均分子量が50,000（ポリスチレン標準）で、酸価が190の、メタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体、0.05重量%のジベンザルアセトン、0.05重量%の9-フェニルアクリジン、0.10重量%の、2,4-ジニトロ-6-クロロベンゼンジアゾニウムクロリドおよび2-メトキシ-5-アセチルアミノ-N-シアノエチル-N-ヒドロキシエチルアニリンからなるアゾ染料、および合計で100重量%となる量のエチレングリコールモノメチルエーテル。

【0035】このフォトレジストフィルムを125°Cで2分間乾燥させ、層重量が3.0g/m<sup>2</sup>になる。

\* 【0036】その後、基材箔の裏面に様々な濃度（表3）のCa塩溶液、例えばCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液を20~90°Cで1~60秒間吹き付け、次いで前面に下記の溶液を酸素後拡散バリヤー層として塗布する。2.20重量%の、残留アセチル基含有量が10.7%で、その4%濃度の水溶液が8mPa/sの粘度を有するポリビニルアルコール（モウイオール8-88、ヘキストAG製）、0.02重量%のアルカンスルホン酸sec-ナトリウム（ホスタブルSAS、ヘキストAG製）、0.02重量%のクロロアセトアミド、および合計100重量%となる量の十分に脱イオン化した水。125°Cで1分間乾燥後、このバリヤー層の層重量は2.0g/m<sup>2</sup>である。

【0037】この様にして得られた予め感光性付与した平版印刷板を実施例1と同様にして35秒間露光し、次いで実施例1と同様の現像装置中で、前もって前面を十分に脱イオン化した水ですでにPVA1被覆層を除去し、総アルカリ金属含有量が0.55mol/lであり、非イオン系温潤剤[約8オキシエチレン単位を含むココナツツバターアルコールポリオキシエチレン（ゲナポールG080、ヘキストAG製）]の含有量が1g/lであるケイ酸カリウム現像剤中で0.6m/minの処理速度で現像する。

【0038】酸化物劣化を実施例1と同様に採点する。

【0039】

表3

実施例	塩濃度	酸化物劣化
3-1	0.02 mol/l	-
3-2	0.04 mol/l	-
3-3	0.10 mol/l	-
3-4	0.20 mol/l	-
3-5	0.40 mol/l	-

  

比較例	塩濃度	酸化物劣化
3-6	すすぎなし	+
3-7	0 mol/l	+
3-8	0.001 mol/l	0
3-9	0.01 mol/l	0

1リットルあたり3m<sup>2</sup>までの印刷板を現像する多くの処理により、現像剤消耗試験を行う。比較例3-7では、その後にスクイズローラー上に大量の被覆が見られ、3-8では軽度の被覆が見られるのに対し、実施例3-3では被覆は見られない。

実施例4 親水性化後に同じ塩溶液で酸化物層を様々な時間処理する電子写真印刷板

実施例1と同様に処理した平版印刷板を、親水性化の後に、0.02~0.4モルSr塩溶液中に様々な時間

（表4）浸漬し、次いで下記の成分を含む溶液で被覆する。

a) 有機光伝導体、

b) アルカリに可溶な重合体結合剤、

c) 染料および

d) 沸点100°C未満の溶剤または溶剤混合物。

【0040】この実施例では、被覆溶液は下記の成分を含む。5.00重量%の2,5-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、

11

5. 00重量%のクレゾールーホルムアルデヒドノボラック樹脂(実施例1と同じ)、0.01重量%のローダミンFB(C.I.45170)、および合計100重量%となる量のエチレングリコールモノメチルエーテル。

【0041】これらの層を125°Cで2分間乾燥させ、層重量が5 g/m<sup>2</sup>になる。

【0042】この様にして製造し、電子写真原理に基づいて処理した平版印刷板を暗所でコロナ放電で-500Vに帯電させ、各500ワットの8個のハロゲンランプを有する投影装置で30秒間露光する。形成された帯電潜像を、磁気ローラーを使用し、市販のトナー／担体混合物で調色する。トナーを熱定着させた後、非画像区域を下記の溶液で除去する。  
10

【0043】

Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2.0重量%
NaOH	0.2重量%
エチレングリコール	15.0重量%

12

n-プロパノール 10.0重量%  
5分間の除去工程により、基材の酸化物層が攻撃される程度を調べる。

【0044】

表4

浸漬時間(秒間)	酸化物劣化
0	+
1	-
2	-
5	-
10	-
60	-

表4から分かる様に、塩溶液による処理を省略した場合にのみ著しい酸化物劣化が起こるのに対し、塩溶液中に非常に短い時間(1秒間)浸漬するだけでも酸化物劣化が抑制される。